

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C25D 11/04, 11/18</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/39368</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Juli 2000 (06.07.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/10324 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Dezember 1999 (22.12.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 60 138.7      24. Dezember 1998 (24.12.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51375 Leverkusen (DE). WIESSMEIER, Georg [DE/DE]; Hahnenweg 1, D-51061 Köln (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE). VOETZ, Matthias [DE/DE]; Piusstrasse 62, D-50823 Köln (DE). GONZÁLEZ-BLANCO, Juan [ES/DE]; Kerpener Strasse 1 a, D-50937 Köln (DE). WENZ, Eckard [DE/DE]; Suevenstrasse 5, D-50679 Köln (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE ON AN ALUMINIUM BASE <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE AUF BASIS VON ALUMINIUM <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing an ultraphobic surface on aluminium as the supporting material and to the resulting surface and its use. According to said method, the surface of an aluminium support is anodized, especially by anodic oxidation, and/or electrochemically pickled in an acid solution with an alternating voltage, treated in hot water or water vapour at a temperature of 50 to 100 °C, optionally coated with an adhesion promoter layer and then provided with a hydrophobic or especially oleophobic coating.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung beschrieben. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert und/oder in saurer Lösung mit Wechsellspannung elektrochemisch gebeizt, in heissem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100 °C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschliessend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Basis von Aluminium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial sowie die danach erhaltene Oberfläche und ihre Verwendung. Bei dem Verfahren wird die Oberfläche eines Aluminiumträgers, gegebenenfalls in saurer Lösung mit Wechselspannung elektrochemisch gebeizt, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und dass der Abrollwinkel 10° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel >150° und dem oben genannten Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 150° beträgt.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis  $150^\circ$  auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel  $\geq 150^\circ$ , sowie bevorzugt einen Abrollwinkel  $\leq 10^\circ$  aufweisen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens  $10\mu\text{l}$  aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von  $50$  bis  $100^\circ\text{C}$  behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.

Eine Aluminium Oberfläche im Sinne der Erfindung ist die Oberfläche jedes Formkörpers aus Aluminium oder aus einer Legierung auf Basis von Aluminium sowie die Oberfläche eines Formkörpers aus einem beliebigen Material, auf den eine Aluminiumschicht oder eine Schicht einer Legierung auf Basis von Aluminium aufgebracht, vorzugsweise aufgedampft worden ist. Eine bevorzugte Legierung auf Basis von Aluminium ist  $\text{AlMg}_3$ .

Eine bevorzugte Alternative des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche vor der Wasser- oder Wasserdampfbehandlung und/oder gegebenenfalls der anodischen Oxidation in einer wässrigen sauren Lösung ( $\leq \text{pH } 5$ ) einer elektrischen Wechselspannung von  $>5$  Volt über einen Zeitraum von mindestens 5 sek ausgesetzt wird, wobei die Wasser- oder Wasserdampfbehandlung auch entfallen kann.

Besonders bevorzugt beträgt die Stromdichte bei der Wechselspannungsbehandlung größer  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

Vorteilhafterweise wird in einer Variante des Verfahrens vor der Wasser- oder Wasserdampfbehandlung und/oder vor der anodischen Oxidation und/oder vor der Wechselspannungsbehandlung die Oberfläche mindestens 10 sek einer alkalischen wässrigen Lösung ( $\text{pH} \geq 9$ ) ausgesetzt.

Diese Aluminium Oberfläche wird gegebenenfalls anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation wird vorzugsweise in 0,6 bis  $1,4 \text{ n}$ , besonders bevorzugt 0,9 bis  $1,1 \text{ n}$  Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure oder deren Gemisch, vorzugsweise unter kontinuierlicher Elektrolytbewegung bei vorzugsweise laminaren Strömungsbedingungen durchgeführt. Die Elektrolytemperatur beträgt vorzugsweise  $16$  bis  $24^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt  $19$  bis  $21^\circ\text{C}$ . Als Gegenelektrode wird vorzugsweise eine  $\text{AlMg}_3$  halbhart Elektrode verwendet. Der Abstand dieser Elektrode von der Aluminium Oberfläche beträgt vorzugsweise 3 bis 7 cm, besonders bevorzugt 4 bis 6 cm. Die Stromdichte während der Oxidation wird vorzugsweise auf 5 bis  $15 \text{ mA/cm}^2$ , besonders bevorzugt auf 9 bis  $11 \text{ mA/cm}^2$  geregelt.

Nach der anodischen Oxidation oder als erster Verfahrensschritt wird die Aluminium Oberfläche mit heißem Wasser oder Wasserdampf gesealt. Dafür wird die Oberfläche  $50$  bis  $100^\circ\text{C}$  heißem Wasser oder Wasserdampf ausgesetzt. Vorzugsweise hat das Wasser oder der Wasserdampf eine Temperatur von  $90$  bis  $100^\circ\text{C}$ . Ebenfalls bevor-

zugt wird die Oberfläche 300 bis 1000 Sekunden, ganz besonders bevorzugt 500 bis 800 Sekunden mit heißem Wasser gesealt. Nach der Behandlung mit heißem Wasser oder Wasserdampf wird die Probe vorzugsweise bei einem bevorzugten Temperaturbereich von 70 bis 90°C vorzugsweise 40 bis 80 Minuten getrocknet.

Der Fachmann weiß, dass die Heißwasserbehandlung auch mit einem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch durchgeführt werden kann, wobei die Oberfläche dann vorzugsweise dem Dampfgemisch ausgesetzt wird.

Nach der Behandlung mit heißem Wasser oder Wasserdampf werden die so erhaltenen Oberflächen mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Bevorzugt weist die ultraphobe Oberfläche eine Beschichtung mit einem hydrophoben Phobierungshilfsstoff, insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen infrage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z.B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse  $M_w > 500$  bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten versehene C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der gesealten Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der gesealten Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem



Fachmann geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt,  $\geq 155^\circ$  beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, dass sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, dass die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Tropfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt. Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:

Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um diese selbstreinigend zu machen. Dadurch, dass Wasser nicht auf der mit dem

erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedle Metalle beliebiger Art.

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielsweise seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphobe Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

## **Beispiele**

### **Beispiel 1 (Typ B)**

Allgemeine Beschreibung für die nachfolgenden Beispiele:

Als Herstellungsverfahren der Oberfläche wird eine Aluminiumschicht strukturiert und anschließend mit einem hydrophoben Überzug versehen. Als Aluminiumschicht kann eine Al-Blech oder eine Al-Schicht auf einem anderen Träger verwendet werden. Zur Strukturierung werden folgende Kombinationen von Verfahrensschritten verwendet:

Typ A Behandlung mit heißem Wasser

Typ B Anodisierung und Behandlung mit heißem Wasser

Typ C elektrochemische Beizung und Anodisierung

Typ D elektrochemische Beizung und Anodisierung und Behandlung mit heißem Wasser

Typ E elektrochemische Beizung und Behandlung mit heißem Wasser

Vergleichsbeispiele, die mit einem hydrophoben Überzug nicht zu ultraphoben Oberflächen führen:

Typ F Anodisierung

Typ G elektrochemische Beizung

Alle Kombinationen von Verfahrensschritten werden von einer Behandlung mit einem hydrophoben Überzug gefolgt.

Ein walzpoliertes AlMg<sub>3</sub>-Blech mit einer Fläche von 20x50 mm<sup>2</sup> und einer Dicke von 0,5 mm wurde mit destilliertem Chloroform entfettet. Danach wurde das Blech in 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter kontinuierlicher Elektrolytbewegung bei laminaren Strömungs-

bedingungen anodisch oxidiert. Die Elektrolyttemperatur wurde mit einem Thermostat auf konstant 20°C geregelt. Der Abstand zwischen der Oberfläche des Bleches und der Gegenelektrode aus Al(99,5) halbhart betrug 5 cm. Die Stromdichte wurde während der anodischen Oxidation auf 10 mA/cm<sup>2</sup> geregelt.

Nach der anodischen Oxidation wurde das Blech 5 Minuten in destilliertem Wasser und anschließend 1 Minute in Methanol gespült und danach bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Blech in einem Becherglas, das zuvor mehrfach in destilliertem Wasser gekocht wurde, in destilliertem Wasser bei 100°C 600 Sekunden lang gesealt. Nach dieser Behandlung wurde das Blech mit Methanol gespült und bei 80°C in einem Trockenschrank eine Stunde lang getrocknet.

Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Diese Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist.

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet. Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von >150° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl ab.

#### **Beispiel 2 (Typ A)**

In diesem Fall wurde das AlMg<sub>3</sub>-Blech genau wie in Beispiel 1 behandelt, jedoch nicht anodisch oxidiert.

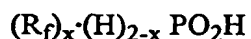
Bei diesem Beispiel weist die Oberfläche für Wasser einen statischen Randwinkel von  $> 160^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 5^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens  $10\mu\text{l}$  ab.

### Beispiel 3 (Typ B)

Ein gemäß Beispiel 1 walzpoliertes, anodisch oxidiertes und gesealtes  $\text{AlMg}_3$ -Blech wurde 5 Stunden lang bei pH 7 in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus Fluowet PL80 (Gemisch aus fluorierten  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylphosphonaten der allgemeinen Formel:



und fluorierten  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylphosphinaten der allgemeinen Formel



mit  $x = 1$  oder  $2$  und  $\text{R}_f$  = fluorierter  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylrest)

der Firma Clariant getaucht und anschließend mit Wasser gespült und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $> 155^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 5^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens  $10\mu\text{l}$  ab.

### Beispiel 4 (Typ A)

In diesem Fall wurde das  $\text{AlMg}_3$ -Blech genau wie in Beispiel 3 behandelt, jedoch nicht anodisch oxidiert.

Bei diesem Beispiel weist die Oberfläche für Wasser einen statischen Randwinkel von  $> 155^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 5^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens  $10\mu\text{l}$  ab.

**Beispiel 5 (Typ C)**

Ein walzpoliertes Al-Blech mit einer Fläche von 20x50 mm<sup>2</sup> und einer Dicke von 0,5 mm wurde mit destilliertem Chloroform, anschließend in wässriger NaOH (5 g/l) bei 50°C über 20 sec behandelt.

Danach wurde 20 sec in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (100 g/l) vorgebeizt, 30 sec in dest. Wasser gespült und 90 sec in einer Mischung von HCl/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (je 4 g/l) bei 35°C und 120 mA/cm<sup>2</sup> an 35 V Wechselspannung elektrochemisch gebeizt.

Nach 30 sec Spülung in dest. Wasser und 30 sec alkalischer Spülung in 5g/l wässriger NaOH wurde erneut 30 sec in dest. Wasser gespült und anschließend über 90 sec in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (200 g/l) bei 25°C mit einer Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> bei 50 V Gleichspannung anodisch oxidiert.

Danach wurde 30 sec in dest. Wasser, dann 60 sec bei 40°C in NaHCO<sub>3</sub> (20 g/l), dann wieder 30 sec in dest. Wasser gespült und getrocknet.

Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von >165° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um < 10° rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 µl ab.

**Beispiel 6 (Typ D)**

In diesem Beispiel wurde das Blech wie in Beispiel 5 nach der anodischen Oxidation in einem Becherglas in destilliertem Wasser bei 100°C 600 Sekunden lang behandelt.

Nach dieser Behandlung wurde das Blech mit Methanol gespült und bei 80°C in einem Trockenschrank eine Stunde lang getrocknet. Anschließend wurde wie in Beispiel 5 beschreiben weitergearbeitet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $>172^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $<10^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens 10  $\mu\text{l}$  ab.

#### **Beispiel 7 (Typ E)**

Hier wurde wie in Beispiel 6, jedoch ohne anodische Oxidation gearbeitet. Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $>152^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $<10^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens 10  $\mu\text{l}$  ab.

#### **Beispiel 8 (Typ D)**

Anstelle des Al-Blechs in Beispiel 5 wurde eine 3  $\mu\text{m}$  dicke Al Schicht verwendet, die durch Zerstäubung auf einem Glaträger aufgebracht wurde.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $>168^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $<10^\circ$  rollt ein Wassertropfen des Volumens 10  $\mu\text{l}$  ab.

#### **Vergleichsbeispiel 9 (Typ F)**

Ein walzpoliertes Al-Blech mit einer Fläche von 20x50  $\text{mm}^2$  und einer Dicke von 0,5 mm wurde mit destilliertem Chloroform und anschließend in wässriger NaOH (5 g/l) bei 50°C 20 sec behandelt.

Nach 30 sec Spülung in dest. Wasser wurde über 90 sec in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 g/l) bei 25°C mit einer Stromdichte von 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  bei 50 V Gleichspannung anodisch oxidiert.



Danach wurde 30 sec in dest. Wasser gespült und getrocknet.

Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $>131^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche bis zu  $90^\circ$  rollen keine Wassertropfen ab.

#### **Vergleichsbeispiel 10 (Typ F)**

Wie in Vergleichsbeispiel 9 wurde ein Al-Blech insgesamt vorbehandelt, dann 5 min anodisch oxidiert und weiterbehandelt. Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $>129^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche bis zu  $90^\circ$  rollen keine Wassertropfen ab.

#### **Vergleichsbeispiel 11 (Typ G)**

Ein walzpoliertes Al-Blech wie Beispiel 5 wurde mit destilliertem Chloroform und anschließend in wässriger NaOH (5 g/l) bei  $50^\circ\text{C}$  20 sec behandelt.

Danach wurde das Blech über 20 sec in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (100 g/l) vorgebeizt, anschließend 30 sec in dest. Wasser gespült und danach 90 sec in einer Mischung von  $\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3$  (je 4g/l) bei  $35^\circ\text{C}$  und bei einer Stromdichte von  $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$  bei 35 V Wechselspannung elektrochemisch gebeizt.

Danach wurde über 30 sec in dest. Wasser, dann 60 sec bei  $40^\circ\text{C}$  in  $\text{NaHCO}_3$  (20 g/l) und dann wieder 30 sec in dest. Wasser gespült und getrocknet.

Das so behandelte Blech wurde mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Zerstäubung beschichtet. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Decanthiol in Ethanol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit Ethanol gespült und getrocknet.

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $>139^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche bis zu  $90^\circ$  rollen keine Wassertropfen ab.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf Aluminium als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche eines Aluminiumträgers, insbesondere nach einer Vorspülung mit einer sauren wässrigen Lösung ( $\text{pH} \leq 4$ ) über einen Zeitraum von  $\geq 10$  sec, insbesondere durch anodische Oxidation eloxiert, in heißem Wasser oder Wasserdampf einer Temperatur von 50 bis 100°C behandelt, gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht beschichtet und anschließend mit einer hydrophoben oder insbesondere oleophoben Beschichtung versehen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche vor der Wasser- oder Wasserdampfbehandlung und/oder gegebenenfalls der anodischen Oxidation in einer wässrigen sauren Lösung ( $\leq \text{pH} 5$ ) einer elektrischen Wechselspannung von  $>5$  Volt über einen Zeitraum von mindestens 5 sec ausgesetzt wird, wobei die Wasser- oder Wasserdampfbehandlung auch entfallen kann.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte bei der Wechselspannungsbehandlung größer 1 mA/cm<sup>2</sup> beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Wasser- oder Wasserdampfbehandlung und/oder vor der anodischen Oxidation und/oder vor der Wechselspannungsbehandlung die Oberfläche mindestens 10 sec einer alkalischen wässrigen Lösung ( $\text{pH} \geq 9$ ) ausgesetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche 300 bis 1000 Sekunden, vorzugsweise 500 bis 800 Sekunden in heißem Wasser oder Wasserdampf behandelt wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass, die Temperatur des Wassers oder Wasserdampfs von 90 bis 100°C beträgt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach der Behandlung mit heißem Wasser oder Wasserdampf getrocknet wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche in Gegenwart konzentrierter Mineralsäuren insbesondere von Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure oder deren Gemisch, vorzugsweise unter kontinuierlicher Elektrolytbewegung anodisch oxidiert wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumoberfläche nach dem Behandeln mit Wasser oder mit Wasserdampf mit einer dünnen Edelmetallschicht als Haftvermittlerschicht, bevorzugt einer Goldschicht, überzogen wird, insbesondere durch Niederschlagen einer 10 bis 100 nm dicken Schicht.
10. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 10.
12. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 10 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

13. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 10 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
14. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 10 als rost-schützende Beschichtung von Metallgegenständen.
15. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 10 zur Beschichtung von lichtdurchlässigen Formteilen.
16. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 10 als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge oder Gewächshäuser.